

ABSTRACT
JP 5-45289

-1- (WPAT)

ACCESSION NUMBER 93-104886/13

SECONDARY ACCESSION C93-046776

XRPX N93-079210

TITLE Simple amine sensor for accurately detecting amine
cpd. - in which light reflectivity of conductive
polymer film is changed when in contact with amine
cpd.

DERWENT CLASSES A26 A89 E19 J04 S03

PATENT ASSIGNEE (DENK) TDK CORP

NUMBER OF PATENTS 1

NUMBER OF COUNTRIES 1

PATENT FAMILY JP05045289-A 93.02.23 (9313) 11p G01N-021/77

PRIORITY 91.08.20 91JP-232285

APPLICATION DETAILS 91.08.20 91JP-232285

INT'L. PATENT CLASS. G01N-021/17 G01N-021/77

ABSTRACT (JP05045289-A)

Amine sensor comprises a substrate and a polymer film
contg. a conductive polymer laminated on the
substrate. When the polymer film contacts with an
amine cpd., the light reflectivity of the polymer
film is changed.

An amine sensor pref. also comprises a light
emitting element and a light receiving element and
the light reflectivity change is detected through the
substrate of the polymer film by the light receiving
element to detect and determine the amine cpd. The
polymer film pref. also contains a dopant, and the
conductive polymer is pref. polyaniline type cpd.

USE/ADVANTAGE - The amine sensor has a simple
structure and continuously and accurately detects the
amine cpd. with high response. (Dwg.1/11)

IMAGE FILENAME WPD28XI1.GIF

file claims
SS 1?

AD

(51) Int.Cl.⁸

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

G 0 1 N 21/77

A 7235-2 J

21/17

Z 7370-2 J

審査請求 未請求 請求項の数 8 (全 11 頁)

(21) 出願番号

特願平3-232285

(22) 出願日

平成3年(1991)8月20日

(71) 出願人 000003067

ティーディーケイ株式会社

東京都中央区日本橋一丁目13番1号

(72) 発明者 吉田 泰樹

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

(72) 発明者 橋山 秀一

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

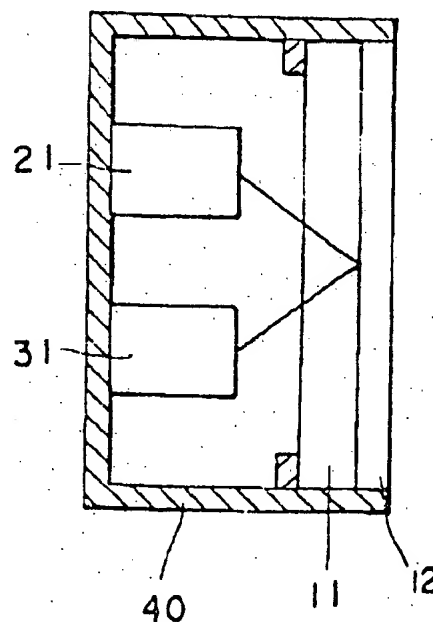
(74) 代理人 弁理士 石井 陽一 (外1名)

(54) 【発明の名称】 アミンセンサ

(57) 【要約】

【目的】 アミン化合物の検知、定量を精度よくかつ連続的に行なうことができ、しかも応答が速く、素子構造が簡易なアミンセンサとする。

【構成】 基体11上に、センサ膜12を形成し、基体11裏面側に発光素子21と受光素子31とが設置されており、これらはケーシング40内に一体的に収納されている。このときのセンサ膜12は、好ましくはポリアニリン系化合物を成膜したのち、洗浄し、その後酸溶液に浸漬するなどの酸処理を行なって得られた重合膜とする。そして、センサ膜12がアミン化合物と接触してこれらを光反射率の変化として検知、定量する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 基体と、この基体上に設けられた導電性ポリマーを主成分とする重合膜とを有し、

この重合膜がアミン化合物と接触したとき、前記重合膜の光反射率が変化するように構成したことを特徴とするアミンセンサ。

【請求項2】 さらに発光素子と受光素子とを有し、前記重合膜の基体をとおしての光反射率変化を前記受光素子によって検出し、前記アミン化合物を検知、定量するように構成した請求項1に記載のアミンセンサ。

【請求項3】 前記重合膜は、さらにドーパントを含有する請求項1または2に記載のアミンセンサ。

【請求項4】 前記導電性ポリマーが、ポリアニリン系化合物である請求項1ないし3のいずれかに記載のアミンセンサ。

【請求項5】 前記ポリアニリン系化合物を主成分とする重合膜は、成膜したのち、洗浄し、酸処理して得られたものである請求項4に記載のアミンセンサ。

【請求項6】 前記成膜は、酸性溶液中におけるアニリン化合物の電解重合によって行ない、前記酸処理は、酸溶液への浸漬によって行なう請求項5に記載のアミンセンサ。

【請求項7】 前記発光素子から発光された光を間接的に照射する請求項2ないし6のいずれかに記載のアミンセンサ。

【請求項8】 前記受光素子に検出回路が接続されており、この検出回路が、交流成分検出回路部と、増幅回路部と、出力レベルシフト回路部と、平滑回路部とを有し、

さらに、光強度制御手段を有し、この光強度制御手段にて光強度を経時的に変化させながら、発光素子から前記重合膜に光を照射し、重合膜からの反射光を受光素子に入射させ、この反射光の光強度に対応する電気的信号を前記検出回路にて平滑化して検出する請求項2ないし7のいずれかに記載のアミンセンサ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、アミン化合物を検知、定量することが可能なアミンセンサに関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、導電性ポリマーを用いたセンサとして、アンモニア、SO₂などとの接触により導電性ポリマーが着色あるいは高導電化する現象を利用したガスセンサが知られている。

【0003】 しかし、このものは電気的に検知、定量を行なうので、防パク、耐水性に欠点がある。また、電極付けなど製造が煩雑である。

【0004】 ところで、本出願人は、先に色素膜等のセンサ膜が水等の被検化学物質と接触することによって生じるセンサ膜の物性変化を光反射率の変化として検出す

る種々のセンサを提案している（特開平2-169449号、特開平2-193045号、特願平2-320108号、特願平3-91056号等）。

【0005】 このようなセンサは、光反射率の変化を利用して、従来の電気的に検知、定量を行なうものに比べて、素子構成が簡易で製造が容易であるという利点を有する。

【0006】 したがって、このような利点を生かした種々の物質を検出するセンサを得ることは意味深いことである。

【0007】 例えば冷蔵庫を用いて魚などを保存する場合、魚の臭いが他の食物に移ってしまい、他の食物の味を損なうことがある。このため、通常、冷蔵庫内には脱臭剤等を配置している。しかし、脱臭剤等の有効性を判断するのは困難であり、脱臭効果が消失しているにもかかわらず、そのまま配置されることが多い。このような場合、魚の臭いを検知するセンサを冷蔵庫内に設置して脱臭効果の有無を調べるなどすれば、上記のような事故が回避される。

【0008】 ところで、魚の臭いの原因となる物質は、魚肉の分解によって生じるメチルアミン等の低位の脂肪族アミンである。また、このような物質に限らず、アミン化合物は臭気を発するものがほとんどであり、アミン化合物を検知、定量するセンサの開発は望まれるところである。

【0009】 なお、メチルアミン等を検知、定量するセンサを得ることは、魚の鮮度を感知するセンサとしての用途が期待される。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の主たる目的は、アミン化合物の検知、定量が精度よく連続的に行なえ、しかも応答が速く、素子構成が簡易で、製造が容易であり、コスト面でも有利な信頼性および耐久性の高いアミンセンサを提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】 このような目的は、下記（1）～（8）の本発明により達成される。

【0012】 （1） 基体と、この基体上に設けられた導電性ポリマーを主成分とする重合膜とを有し、この重合膜がアミン化合物と接触したとき、前記重合膜の光反射率が変化するように構成したことを特徴とするアミンセンサ。

【0013】 （2） さらに発光素子と受光素子とを有し、前記重合膜の基体をとおしての光反射率変化を前記受光素子によって検出し、前記アミン化合物を検知、定量するように構成した上記（1）に記載のアミンセンサ。

【0014】 （3） 前記重合膜は、さらにドーパントを含有する上記（1）または（2）に記載のアミンセンサ。

3

【0015】(4) 前記導電性ポリマーが、ポリアニリン系化合物である上記(1)ないし(3)のいずれかに記載のアミンセンサ。

【0016】(5) 前記ポリアニリン系化合物を主成分とする重合膜は、成膜したのち、洗浄し、酸処理して得られたものである上記(4)に記載のアミンセンサ。

【0017】(6) 前記成膜は、酸性溶液中におけるアニリン化合物の電解重合によって行ない、前記酸処理は、酸溶液への浸漬によって行なう上記(5)に記載のアミンセンサ。

【0018】(7) 前記発光素子から発光された光を間接的に照射する上記(2)ないし(6)のいずれかに記載のアミンセンサ。

【0019】(8) 前記受光素子に検出回路が接続されており、この検出回路が、交流成分検出回路部と、増幅回路部と、出力レベルシルト回路部と、平滑回路部とを有し、さらに、光強度制御手段を有し、この光強度制御手段にて光強度を経時的に変化させながら、発光素子から前記重合膜に光を照射し、重合膜からの反射光を受光素子に入射させ、この反射光の光強度に対応する電気的信号を前記検出回路にて平滑化して検出する上記(2)ないし(7)のいずれかに記載のアミンセンサ。

【0020】

【作用】本発明における重合膜は、ポリアニリン等の導電性ポリマーを含有し、所定の波長の光に対し、好ましくは10%以上の反射率をもつ。

【0021】しかも、この導電性ポリマーは、アミン化合物と接触すると、これと結合したり、電気的相互作用をしたりして、これによって膜物性が変化する。

【0022】この膜物性の変化が重合膜の光反射率、特に鏡面反射率を変化させることになる。この際、導電性ポリマーとアミン化合物との結合等は可逆的に行なわれ、これによって、被検アミン化合物の検知、定量が可能となる。

【0023】また、導電性ポリマーがポリアニリン等のポリアニリン系化合物である場合、重合膜を成膜したのち、洗浄し、その後所定濃度の塩酸溶液等の酸溶液に浸漬して酸処理を行なうことも好ましく、これにより検知、定量の際の感度が向上し、かつ特性の安定したものとなる。

【0024】

【具体的構成】以下、本発明の具体的構成について詳細に説明する。

【0025】本発明においては、アミン化合物を検知、定量するために、重合膜を用いる。

【0026】本発明における重合膜は、その反射率、特に鏡面反射率が、特に可視～赤外域のいずれかの波長域の波長において、10%以上、より好ましくは20%以上の、いわゆるブロンズ光沢を有することが好ましい。

【0027】また、本発明における重合膜は、その吸収

4

率が60%以下、好ましくは40%以下であるとよく、重合膜における反射の極大波長(λ_{Rmax})が吸収の極大波長(λ_{Amax})と異なるものであることが望ましく、特に、 $\lambda_{Rmax} - \lambda_{Amax} \geq 50nm$ であることが望ましい。

【0028】このような重合膜を用いることにより、実質的に十分な感度が得られる。反射率が10%未満となると、被検化学物質を反射率変化として検出することが困難となるからである。

10 【0029】なお、反射率測定ないし読み出し波長としては、通常、600～1200nm程度のものを用いる。

【0030】このような反射率を有する重合膜を構成する材質としては、非局在電子が存在する導電性ポリマーやこれにキャリアとしてドーパントを添加したものが好ましい。

【0031】そして、重合膜が被検アミン化合物と接触することにより、この非局在電子やキャリアと、被検化学物質アミン化合物とが感応するものである。

20 【0032】このような導電性ポリマーとしては共役系高分子である導電性ポリマーが好ましい。

【0033】共役系高分子導電性ポリマーとしては、特に制限はないが、好適に用いられる共役系高分子化合物としては、

A) ポリアセチレン系

ポリアセチレン、ポリジアセチレン、およびその誘導体であるポリ-1-アルキン、ポリシアノアセチレン、ポリフェニルアセチレン、ポリクロロフェニルアセチレン、ポリメチルアゾメチン、ポリ-1,6-ヘプタジン、ジフルオルアセチレンなど；

30 【0034】B) ポリフェニレン系

ポリパラフェニレン、ポリピフェニレン、ポリメタフェニレンおよびその誘導体であるポリパラフェニレンサルファイド、ポリパラフェニレンセレニド、ポリパラフェニレンオキサイド、ポリパラフェニレンビニレン、ポリパラフェニレンアゾメチン、ポリパラアゾフェニレン、ポリフェニレンビニレン、ポリ-2,5-ジエトキシフェニレンビニレン、ポリ-p-ジメチルアミノスチリルビニル、ポリフェニレンビニレン、ポリジフェニレンビニレン、ポリフェニレンアリレン、ポリピレン、ポリアズレン、ポリフルオレン、ポリナフタレンビニレンなど；

40 【0035】C) 複素環ポリマー

ポリピロール、ポリビピロールおよびその3-置換体やポリ-N-メチルピロールなどの誘導体、ポリチオフェン、ポリピチオフェン、ポリターチエニル、ポリチエノチオフェン、ポリジチエノチオフェンおよびポリ-3-メチルチオフェンなどのポリ-3-アルキルチオフェンやポリ-3-チオフェン-アルケンスルホネートなどの3-置換誘導体、ポリチオフェンビニレン、ポリフラ

50 ン、ポリセレンフェン、ポリテルロフェン、ポリイソチ

オナフテン、ポリイソナフトチオフェンなど；

【0036】D) イオン性ポリマー

ポリアニリン系化合物、ポリアミノピレン、イオン性ポリピロールなど；

【0037】E) ラダーポリマー

ポリピフェニレン、ポリアセン、ポリベンゾチオフィ、ポリナフチリジン（ポリピリジノピリジン）、ポリシアノジエン（ポリピラジノピラジン）、ポリアレンメタノイド、ポリペリナフタレン、ポリペリアントラセンなど；

【0038】F) その他

ポリオキサジアゾール、ポリ[Feフタロシアニン]、キノイド、ポリメタシクロファンなど；等が挙げられる。

【0039】これらのうちでは、特に耐水性、アミン化合物に対する感度等を考慮してポリアニリン系化合物が好ましい。

【0040】また、その導電率は $1.0 \times 10^{-12} \sim 1.0 \times 10^4$ S/cm程度が好適である。

【0041】このようなポリマーは、通常の電解重合法、気相重合法、触媒重合法、固相重合法等により得たものであればよい。

【0042】このような導電性ポリマーは、ドーパントを添加することができる。

【0043】導電性ポリマーに添加してもよいドーパントに特に制限はないが、特に好適に用いられるドーパントとしては、ポリアセチレン系導電性ポリマーの場合の、 I_2 、 AsF_5 、 H_2SO_4 および $FeCl_3$ など；ポリフェニレン系導電性ポリマーの場合の AsF_5 、 AsF_3 、 I_2 、 H_2SO_4 、アルカリ金属など；複素環系導電性ポリマーの場合の ClO_4^- 、 BF_4^- 、 I^- 、アルカリ金属など；等が挙げられる。

【0044】これらドーパントは、導電性ポリマーに対し、6～7%程度以上添加される。

【0045】ドーパントを添加するには、常法に従えばよい。

【0046】このようなドーピング処理により、上記 $1.0 \times 10^{-12} \sim 1.0 \times 10^4$ S/cmの導電率を示すようになる。

【0047】本発明における被検化学物質は、アミン化合物である。被検体は通常ガス状であるが、場合によっては液体であってもよい。

【0048】アミン化合物は、脂肪族アミン、芳香族アミン等のいずれであってもよく、また第一級アミン、第二級アミン、第三級アミンのいずれであってもよい。

【0049】このようなアミン化合物のうち、本発明の適用が好ましいアミン化合物を以下に例示する。以下においては、臭気別に分類している。

(1) 樟脳香を有するアミン

N-臭化ジメチルアミン

N,N-ジブロムメチルアミン

イソアミルクロルアミン

チオニルエチルアミン

N-クロルブチルアミン

N-クロルジエチルアミン

N-クロルジメチルアミン

N-クロルエチルアミン

N-クロルプロピルアミン

シクロブチルアミン

10 イソブチルクロルアミン

イソブチルジクロルアミン

【0050】(2) 花香を有するアミン

ジフェニルアミン

【0051】(3) 腐敗臭を有するアミン

ジメチルアミン

メチルアミン

α -ナフチルアミン

トリメチルアミン

トリエチルアミン

20 トリ(n-ブチル)アミン

【0052】(4) 芳香を有するアミン

N-ニトロソジエチルアミン

【0053】(5) ニンニク臭を有するアミン

アセチルアリルアミン

カンフォリルアミン

【0054】本発明のアミンセンサは、上記のようなアミン化合物の1種以上を検知、定量することができ、また2種以上の化合物が混合したものを被検化学物質とすることもできる。

30 【0055】アミン化合物は、導電性ポリマーと可逆的に結合したり、電気的相互作用をしたりする。

【0056】そして、このように、重合膜と被検アミン化合物とが結合あるいは電気的相互作用をすることによって、重合膜の膜物性が変化し、その光反射率が変化する。そして、これを利用してアミン化合物の検出を行なうものである。

【0057】この場合の光反射率の変化は、重合膜の膜厚、膜密度、屈折率等の膜物性の変化によって生じるものであると考えられる。

40 【0058】すなわち、本発明では、重合膜とアミン化合物との結合あるいは電気的相互作用に応じた膜物性の変化を、重合膜の光反射率の変化によってとらえ、アミン化合物を定量するものである。

【0059】この際、本発明では、光反射率の変化を利用するものであるが、場合によっては光の透過率を利用することもできる。ただし、被検体と発光ないし受光素子とを非接触とすることができる点、および検出感度を高めることができる点で、反射率変化を検知することが好ましい。

50 【0060】また、単色光での反射率変化の他、測定波

長に巾を持たせ、反射光ないし透過光の光量変化で検知することもできる。この場合には、光導としてLEDが使用でき、また変化光量も大きくなる点で好ましい。

【0061】本発明における重合膜は、上記導電性ポリマーやドーパントの2種以上を含有してもよく、複数の重合膜を積層した構成としてもよい。

【0062】本発明の重合膜を成膜するには、通常、モノマーを基体上にて重合して成膜しても、別途重合したポリマーを基体上に設け層してもよい。

【0063】なお、導電性ポリマーの機能を阻害しないような各種ポリマー等のバインダを併用してもよい。

【0064】また、重合膜は、0.01~100 μ m、好ましくは0.05~5 μ mとするのがよい。このように薄膜とすると、センサとしての応答が速くなる。

【0065】本発明における基体の材質には、特に制限はないが、実質的に透明であることが好ましい。

【0066】基体の裏面側からの検知が可能となるからである。

【0067】具体的には、ガラスや、硬質塩化ビニル、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリオレフィン、ポリメチルメタクリレート(PMMA)、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリサルフォン樹脂、ポリエーテルサルフォン、メチルペンテンポリマー、ビスフェノールA-テレフタル酸共重合体等の各種樹脂が挙げられる。

【0068】このような基体の形状は特に制限はないが、通常、板状、フィルム状とする。

【0069】本発明においては、さらにセンサ膜の膜面を通水性ないし通気性の保護板でエアースاندイッチ化してもよく、膜面にこの保護板を設置してもよい。

【0070】また、膜面にアミン化合物が選択的通過可能なフィルターを設けてもよい。

【0071】本発明においては、基体に重合膜を形成後、これを所望の寸法に打ち抜いたり、切断したりしてもよい。この方法を用いると、生産性が向上する。

【0072】また、基体にガラスファイバを用い、その端面に重合膜を形成してもよい。さらにはこのものを複数束ねて用いてもよい。また束ねて端面を研磨し、端面に重合膜を設け層してもよい。

【0073】本発明における重合膜を構成する導電製ポリマーは、前述のようにポリアニリン系化合物が好ましい。

【0074】このポリアニリン系化合物は、非局在電子が存在する導電性ポリマーであり、このポリマーではキャリアとして添加されるドーパントによる酸化還元状態に加え、プロトン付加によるイオン化状態(—NH₂⁺)が存在するイオン性ポリマーである。この場合のドーパントは塩酸等の酸であり、これについては後に詳述する。

【0075】このようなポリアニリン系化合物として

は、ポリアニリンないしその誘導体であり、誘導体としては、例えばポリ-N-メチルアニリン、ポリ-N-ジエチルアニリン、ポリ-p-フェニルアニリン等が挙げられる。また、場合によっては、これらのホモポリマーのみならず、異なる種類のアニリンないしその誘導体(モノマー)を構成単位とするコポリマーであってもよい。

【0076】このようなポリアニリン系化合物は、モノマーであるアニリンないしその誘導体(まとめてアニリン化合物という。)を重合して得られ、重合は、通常、電解重合法が好ましく用いられる。具体的には、酸性溶液中での電解重合によって成膜する公知の方法が採用される。

【0077】このような重合膜は、前記同様、モノマーを基体上にて重合して成膜しても、別途重合したポリマーを基体上に設け層してもよいが、通常は、モノマーを基体上にて重合して成膜する方法が好ましく用いられ、以下のように行なわれる。

【0078】まず、モノマーを酸性溶液中で電解重合する。このときの電解は、定電流電解等であり、透明電極[IrO₂(SnO₂)等]を電極として行なう。また、このような透明電極は成膜される基体上に設けさせればよく、このときの通電量は、0.1~10mA、好ましくは、0.5~2mAの電流が流れるようにすればよい。電解時間は、目的とする膜厚に応じて選択すればよいが、通常は1~2時間とする。また、上記における酸性溶液は、酸として塩酸等が用いられるものであり、その濃度は0.5~2 mol/l 、好ましくは1 mol/l 程度とする。このようにして、基体の透明電極上に所定厚さの重合膜が形成される。

【0079】このようにして、成膜したのち、洗浄する。このような洗浄は、水洗等によればよく、具体的には膜表面をまず水洗いし、その後基体ごと水に浸漬するなどの方法によればよい。これにより、主に膜表面等に残存するモノマー等の未反応物質や塩酸等の酸が除去される。このときの水には蒸留水を用いればよく、浸漬時間は10~20分程度とする。

【0080】このように洗浄したのち、今度は塩酸を用いて酸処理を行なう。具体的には、所定濃度(0.01~3 mol/l 、好ましくは0.1~1 mol/l)の塩酸溶液に基体ごと浸漬するなどすればよい。このときの浸漬時間は、センサ特性がもっとも良好になるように酸濃度との関係を検討し設定すればよいが、作業性等の点から、1時間以内とするのがよく、この時間で十分である。また、酸処理には塩酸のほか、硫酸等を用いることができる。

【0081】上記のような酸処理を行なうことにより、検出感度を向上させ、素子ごとのセンサ特性のバラツキをなくすることができる。このような効果は、電解条件や塩酸溶液等の酸溶液の濃度などを一定条件として電解重

合する場合に比べても著しく向上する。

【0082】なお、別途重合したポリマーを基体上に設ける方法を探る場合も、設置後上記と同様の方法を探ることによって重合膜を得ることができる。

【0083】上記のように、基体上に成膜する方法を探るときに用いる基体は、透明な基体本体に透明電極を設置したものであることが好ましい。このときの透明電極層は、その抵抗値が $25\Omega\text{cm}^{-1}$ 程度のものとすればよい。

【0084】また、透明電極としては、 SnO_2 、 In_2O_3 、 $\text{SnO}_2(\text{Sb}_2\text{O}_3)$ 、 $\text{In}_2\text{O}_3(\text{SnO}_2)$ 等が挙げられ、なかでも $\text{In}_2\text{O}_3(\text{SnO}_2)$ (ITO)を用いることが好ましい。

【0085】一方、基体本体の材質は、前記の基体の材質と同様のものとすればよい。透明電極層は、この基体本体上に、スプレー法、CVD法、スパッタリング法、場合によっては有機塩あるいは無機塩の加水分解などによって形成すればよいが、これを設置した基体は市販されており、市販品を用いることができる。

【0086】本発明のアミンセンサの1構成例が図1に示される。

【0087】図1に示される例では、透明な基体11上に、重合膜であるセンサ膜12が形成されており、一方透明な基体11の裏面側には、発光素子21と受光素子31とが設置されており、これらのものがケーシング40内に一体的に収納されている。

【0088】そして、重合膜12は、被検雰囲気と接触している。

【0089】従って、発光素子21から発光された光を基体11の裏面から入射し、このときの光の鏡面反射率をやはり基体11裏面に設けた受光素子31によってとらえ、反射率の変化から被検化学物質であるアミン化合物を検知、定量することとなる。

【0090】この場合、発光素子21と受光素子22とは近接して設置することが好ましく、 20° 以下、特に 5° 以下の鏡面反射による反射を測定することによって感度が高くなり、素子としてのコンパクト化をはかることができる。

【0091】本発明における発光素子21の発光する光の波長は、可視～赤外線領域のいずれかの波長である。発光素子21としては、特に制限はないが、発光ダイオード(LED)、レーザダイオード(LD)等であることが好ましい。

【0092】本発明では、発光素子21から発光された光のセンサ膜への照射は、間接的であることが好ましい。

【0093】照射を間接的に行なうことにより、センサ膜の温度上昇を抑えることができる。このため、アミン化合物とセンサ膜との結合が熱によって影響されにくくなり、特に連続的な測定に際しての測定精度が顕著に

向上する。

【0094】照射を間接的に行なう際の照射時間に特に制限はないが、反射率が測定可能な範囲でできるだけ短く設定することが好ましく、例えば0.01～100msec程度である。

【0095】また、照射間隔にも特に制限はないが、センサ膜の温度上昇を避けるためには、必要とされる測定間隔を満足する範囲で可能な限り長く設定することが好ましい。例えば、通常のアミンセンサとして用いる場合、照射間隔は0.1～10msec程度である。

【0096】なお、照射が間接的に行なわれれば本発明の効果は実現するため、間接的照射を行なう手段等に特に制限はない。例えば、発光素子への通電を間接的に行なうことにより発光光を直接制御してもよい。また、連続発光光を、チョッパプレート等を介してセンサ膜に照射するような間接的制御により、間欠的な照射を行なうこともできる。

【0097】さらに、これらのいずれの方法においても、照射とその休止とを交互に繰り返すパターンに限らず、照射光強度を変化させるように制御を行なってもよい。このような場合も本発明に含まれる。すなわち、本発明で間接的な照射を行なうのは、センサ膜の温度上昇を抑制するためであるので、このような場合でも本発明の効果は実現する。

【0098】図2には本発明における光学的センシング回路の好適例が示される。

【0099】本発明における光学的センシング回路は、電源回路6、発光部2、センサ部1、受光部3および検出回路7を有する。このとき、センサ部1は、例えば、図1に示す構成における基体11およびセンサ膜12の部分である。

【0100】電源回路6は、発光部の発光時間、発光間隔、発光強度等を制御でき、照射光の光強度を経時変化させる光強度制御回路部を有するものである。図示例の電源回路6は、発振回路部61と、ドライバ回路部63とから成る光強度制御回路部を有し、発振回路部61の前端の端子81、83間には直流電源が設けられている。この場合、直流電源は、シングルモードでもデュアルモードでもよいが、図示例ではシングルモード直流電源を用い、端子81に接続し、端子83を接地している。なお、電源電圧には特に制限がなく、通常5～30ボルト程度とすればよい。

【0101】発振回路部61は、発振器611、トランジスタ613、抵抗器および両極性コンデンサにて構成され、ドライバ回路部63は、トランジスタ631および抵抗器にて構成される。

【0102】そして、トランジスタ613と631とは、エミッタとエミッタ間、コレクタとベース間にて接続されている。なお、トランジスタにかえて、FET等の各種スイッチング素子を用いてもよい。

【0103】ドライバ回路部63には発光部2が接続されている。この場合、図示例では発光ダイオード(LED)21にて発光部2を構成しているが、このほか、レーザダイオード(LD)等の各種発光素子やこれらを用いた発光回路等にて構成してもよい。

【0104】このような構成にて、発振器611から発振信号、例えば矩形波のバース信号をトランジスタ613のベースに印加すると、トランジスタ613のエミッタ・コレクタ間には、バース信号に応じて電流が流れる。また、トランジスタ613のオン・オフに伴って、トランジスタ631のベースには、トランジスタ613とは反対のバース信号が印加される。すなわち、トランジスタ631と613は、互いにオン、オフ動作が逆になる。そして、発光部2およびトランジスタ631のエミッタ・コレクタ間にはほぼ矩形波のバース電流が流れ、発光部2は、バース電流によって、間欠的に発光する。

【0105】図3には、発光部2、すなわち発光ダイオード21の電圧の時間変化が示される。図中、電圧が低下している時間t₁～t₂に電流が流れ、発光ダイオード21が発光し、センサ部1への間欠照射が行なわれる。なお、上記のとおり、照射とその休止とを交互に繰り返す間欠照射に限らず、照射光強度が経時変化するように制御を行なってもよい。このような場合も本発明に含まれる。ただし、センサ部1のセンサ膜の温度上昇をより一層防止でき、しかも制御が容易である点で前記のとおり、間欠的に光照射を行なうことが好ましい。

【0106】また、本発明では、この他、上記のとおり、連続発光光を、チョッパプレート等を介してセンサ部1に照射するような間欠的制御により、間欠的な照射を行なうこともでき、各種の光強度制御手段の形態が可能である。

【0107】検出回路7には、受光部3が接続されている。受光部3は、フォトトランジスタ31にて構成されているが、これに限定されるものではなく、このほか、フォトダイオード等の各種受光素子やこれらを用いた受光回路等にて構成してもよい。なお、前記の発光部2および受光部3は、受光発光素子等を用いて一体的に構成してもよい。

【0108】また、本発明では、図9に示されるように、受光部2とセンサ部1および受光部3とセンサ部1は、それぞれ、光ファイバ55にて光学的に連結させることもできる。このような構成とすることにより、発光部2および受光部3とセンサ部1とを分離して配置することが可能となる。

【0109】このため、測定空間にはセンサ部1だけを配置することができ、また、センサ部1と発光部2および受光部3との間の情報伝達は光により行なわれるため、強電界下や電氣的ノイズの発生が多い条件下においても信頼性の高い測定が可能である。また、このため、

可燃性ガス中において使用された場合でも、発火や爆発の危険性がない。

【0110】検出回路7は、交流成分検出回路部71、増幅回路部73、出力レベルシフト回路部75および平滑回路部77を順次有する。

【0111】交流成分検出回路部71は、次段の増幅回路部73にて反射光の光強度に対応する信号、すなわち発光部3の電圧減少量を増幅させる際、直流成分によって、トランジスタ731がオン状態になるのを防止するために設けられる。交流成分検出回路部71は、直列結合した両極性コンデンサ711と、抵抗器713とで構成されている。

【0112】また、増幅回路部73は、トランジスタ731と抵抗器とで構成され、トランジスタ731をエミッタ接地した反転増幅回路を形成している。この場合、前記交流成分検出回路部71の出力端は、トランジスタ731のベースに接続している。なお、増幅回路部73は、このほか、正相増幅回路や、これらを組み合わせた多段式のものであってもよい。出力レベルシフト回路部75は、前段の増幅回路部73にて増幅された出力電圧をそのまま平滑化した場合、プラス側の電圧とマイナス側の電圧とが打ち消し合って零になるのを防止するために設けられる。

【0113】出力レベルシフト回路部75は、両極性コンデンサ751と、ダイオード753とで構成され、前記トランジスタ731のコレクタと、コンデンサ751とが接続している。そして、コンデンサ751の他端には、ダイオード753が接続され、ダイオード753の他端は、接地されている。

【0114】平滑回路部77は、抵抗器および両極性コンデンサ771で構成される第1の積分回路と、抵抗器および両極性コンデンサ773で構成される第2の積分回路とを有し、第2の積分回路の後段に、コンデンサ773と並列に抵抗器を接続して構成される。

【0115】なお、図示例の2段式の構成のほか、1段式あるいは3段式以上の構成としてもよいが、より一層平滑化された出力が得られる点で2段式以上が好ましい。このような構成にて、光照射によりセンサ部1から反射した光は、受光部3に入射し、反射光の光強度に応じた電流が受光部3に流れる。この結果、受光部3の電圧すなわち、フォトトランジスタ31のコレクタ・エミッタ間の電圧は、反射光の光強度に応じて減少する。

【0116】図4には、フォトトランジスタ31のコレクタ・エミッタ間の電圧の時間変化が示される。

【0117】図中、前記発光ダイオード21に流れる電流が零になる時間t₁にて、電圧値がもとにもどらないのは、発光ダイオード21が残留発光しているためである。

【0118】交流成分検出回路部71では、コンデンサ711により、直流成分がカットされ、交流成分のみが

取り出される。この結果、端子91、83間の出力電圧は、図5に示されるように、下側（低電圧側）にシフトする。

【0119】反転増幅回路にて構成される増幅回路部73では入力電圧を反転増幅する。

【0120】端子91、83間の出力電圧は、図6に示されるような波形となる。出力レベルシフト回路部75では、コンデンサ751およびダイオード753によって、構成されるクランプ回路により、最も小さい電圧が零となるように電圧値をシフトさせる。この結果、端子95、83間の出力電圧は、図7に示されるように上側（高電圧側）にシフトする。

【0121】平滑回路部77では、チャージをコンデンサ771へ一度充電した後、放電し、さらにコンデンサ773でも同様に充放電して出力する。この結果、図7に示されるパルス状の電圧波形が平滑化し、端子97、83間の出力電圧は、図8に示されるように、ほぼ直線状の安定したものになる。

【0122】なお、検出回路7の各回路部71、73、75および77は、それぞれ、図示例に限定されるものではなく、これらと電気回路的に等価なものや、前述したものと同様の作用が実現するものであればよい。検出回路7の平滑回路部77の後段には、通常、図2に示されるように増幅回路部78が形成されている。増幅回路部78の構成には特に制限がなく、公知の増幅器781を用いる構成とすればよい。

【0123】また、増幅回路部78の後段には、通常、ゼロ調整のため、図示されるように出力用回路部79が形成されている。出力用回路部79の構成には特に制限がなく、公知の構成とすればよい。このような構成にて、最終的な出力電圧が端子85、87から得られる。

【0124】このような検出回路では、パルス発光によって経時的に変動する受光素子の出力電圧は、検出回路にて平滑化され、受光素子の電圧減少量の平均値、すなわち反射光の強度の平均値に比例した出力電圧に変換される。このため、安定した出力が得られる。

【0125】これに対し、連続的にセンシングを行なう場合には、例えば、発光素子をパルス電圧で発光させて、センサ部への光照射を間欠的に行なう際の、パルス発光に起因する出力変化、ノイズ等が除去でき、出力が安定する。

【0126】この場合、パルス電圧を印加するための発振回路からの信号を利用したサンプルホールド回路を設け、出力の安定化を図ることも考えられるが、同期が常に安定しているとは限らないため、出力には、同期のタイミングのずれ等に起因するバラツキが生じる。加えて回路が複雑になるため、量産上不利であり、コストも上昇する。

【実施例】以下、本発明を実施例によって具体的に説明する。

実施例1

0.5Mアニリンの1.0M HCl水溶液に5cm角の電導性ガラス（ITOガラス）を入れ、0.5mAで2時間かけてポリアニリン薄膜を成膜した。このものを水洗した後70℃で30分乾燥してセンサ膜とした。このときの乾燥膜厚は、約1500Åであった。

【0127】これを用いて図1、図2および図9に示される構成のアミンセンサを組立てた。これをセンサNo. 1とする。

【0128】重合膜が形成されたガラス基体を、長さ50cm、直径3mmの光ファイバ（三菱レイヨン製エスカK-120）の一方の端面に、アクリル系接着剤により接着した。また、光ファイバの他方の端面は、鏡面加工を施した板に押し付けて加熱することにより直径4mmとし、同時に平滑化した。この他方の端面に、発光部2の発光ダイオード21（発光光の波長910nm）および受光部3のフォトランジスタ31を、アクリル系接着剤により接着した。

【0129】次に、比較のため、センサNo. 1において、交流成分検出回路部71、増幅回路部73、出力レベルシフト回路部75および平滑回路部77を有しない化学的センシング回路やサンプルホールド回路を設けた光学的センシング回路を用いたほかは同様のセンサNo. 2を組立てた。

【0130】センサNo. 1、No. 2を用い、発光ダイオードを、発光時間0.1msec、発光間隔0.9msecにて作動させ、トリメチルアミンガス濃度を0付近から10ppmまで変化させて連続測定を行なった。

【0131】本発明のセンサNo. 1について、トリメチルアミンガス濃度とセンサの出力差との関係を図10に示す。

【0132】この結果から測定の濃度範囲が広いことがわかる。また再現性も良好であった。

【0133】本発明のセンサNo. 1にて検出された出力電圧は安定していたのに対し、センサNo. 2にて検出された出力電圧は、センサNo. 1に比べてバラツキが大きかった。

【0134】さらに、比較のために、センサNo. 1において、発光素子を連続発光させた他は上記と同様にしてトリメチルアミンガス濃度を測定した。

【0135】間欠照射の場合のセンサの出力電圧の変化はほとんどなかったが、連続照射の場合、センサの出力電圧は10%減少した。

【0136】実施例2

実施例1のセンサNo. 1において、センサ膜を以下のようにかえて作製するほかは同様にしてセンサNo. 3を組立てた。

【0137】センサ膜の作製

0.5Mアニリンの1.0M HCl水溶液に5cm角の電導性ガラス（ITOガラス）を入れ、0.5mAで2時

間かけてポリアニリン薄膜を成膜した。この表面を水洗した後蒸留水中に20分間浸して洗浄した。その後0.1mol/l塩酸中にこれを10分間浸漬して塩酸を膜中に導入し、乾燥してセンサ膜(乾燥膜厚1500Å程度)とした。

【0138】センサNo. 3を用い、実施例1と同様に、発光ダイオードを、発光時間0.1msec、発光間隔0.9msecにて作動させ、トリメチルアミンガス濃度を0付近から10⁴ppmまで変化させて連続測定を行なった。

【0139】なお、センサNo. 1、No. 3については、各々、100個ずつ組立て上記の測定を行なった。

【0140】センサNo. 3におけるトリメチルアミンガス濃度とセンサの出力差との関係を実施例1のセンサNo. 1とともに図10に示す。

【0141】センサNo. 1、No. 3ともに、図10にそれぞれに示されるような関係を良好に再現したが、図10から明らかなように、センサNo. 3の方がセンサNo. 1に比べて感度が高いことがわかる。また、100個の素子についてそれぞれ測定したところ、センサNo. 3ではセンサNo. 1に比べて、素子ごとの性能のバラツキが少なく、この点で改善されることがわかった。

【0142】実施例3

実施例2のセンサNo. 3において、被検化学物質をトリメチルアミンガスからトリエチルアミンガスにかえる場合は同様の操作を行なった。このときのトリエチルアミンガス濃度とセンサの出力差との関係を図11に示す。

【0143】この結果からトリエチルアミンガスの場合と同様に、測定の濃度範囲が広いことがわかる。また、再現性も良好であり、素子ごとの性能のバラツキも少なくなかった。

【0144】これらの結果から、本発明の効果が明らかである。

【0145】

【発明の効果】本発明のアミンセンサでは、用いる重合膜は、一般に単層膜として設層すればよいので、きわめて均一かつ均質な薄膜が得られ、センサとしての応答が速く、反射率を高く安定に保てるので検出精度がきわめて高い。

【0146】さらには、測定できるアミン化合物の濃度範囲も広く、その再現性も良好である。

【0147】また、ポリアニリン系化合物を主成分とする重合膜では、酸処理を行なうことにより、さらに高感度とすることができ、かつ特性を安定にすることができる。そして、信頼性、耐久性に優れる。

【0148】本発明では、また、センサ部へ、光強度を経時変化させながら光を照射、特に光を開けつ的に照射することが好ましい。このとき、センサ部のセンサ膜の温度上昇が抑えられ、精度よく連続的な測定を行なうことができる。加えて、素子構成がきわめて簡単にコンパクトであり、その製造も容易である。さらに、基体表面

側からの検出が可能となり、また、電圧がセンサ膜に加わるなど、電気的作用が全くないため、劣化が少なく連続使用に耐える。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のアミンセンサの断面図である。

【図2】本発明のアミンセンサの光学的センシング回路の1例が示される回路図である。

【図3】図2における発光ダイオード21の電圧の経時変化が示される電圧波形のグラフである。

【図4】図2におけるフォトトランジスタ31のコレクタ・エミッタ間の電圧の経時変化が示される電圧波形のグラフである。

【図5】図2における端子91、83間の電圧の経時変化が示される電圧波形のグラフである。

【図6】図2における端子93、83間の電圧の経時変化が示される電圧波形のグラフである。

【図7】図2における端子95、83間の電圧の経時変化が示される電圧波形のグラフである。

【図8】図2における端子97、83間の電圧の経時変化が示される電圧波形のグラフである。

【図9】本発明における光学的センシング回路のセンサ部と発光部、センサ部と受光部の光学的連結方法の1例が示される側面図である。

【図10】アミンセンサNo. 1、No. 3をそれぞれ用いて測定したときのトリメチルアミン濃度と出力差との関係をそれぞれ示すグラフである。

【図11】アミンセンサNo. 3を用いて測定したときのトリエチルアミン濃度と出力差との関係を示すグラフである。

30 【符号の説明】

1 センサ部

11 基体

12 センサ膜

2 発光部

21 発光素子

3 受光部

31 受光素子

40 ケーシング

6 電源回路

40 61 発振回路部

611 発振器

63 ドライバ回路部

613、631、731 トランジスタ

7 検出回路

71 交流成分検出回路部

711、751、771、773 両極性コンデンサ

713 抵抗器

73、78 増幅回路部

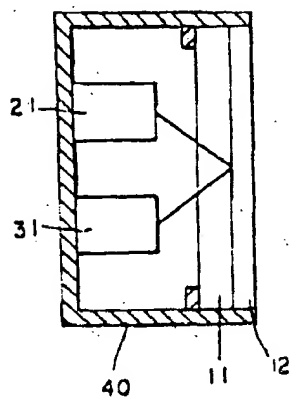
75 出力レベルシフト回路部

50 753 ダイオード

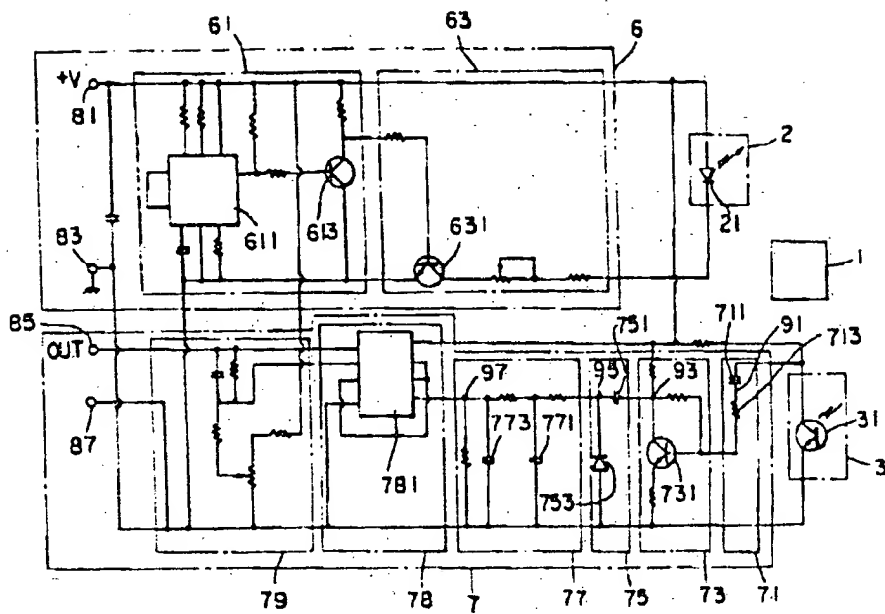
77 平滑回路部
781 增幅器
79 出力用回路部

81、83、85、87、91、93、95、97 端子

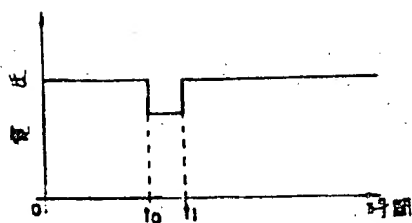
【図1】



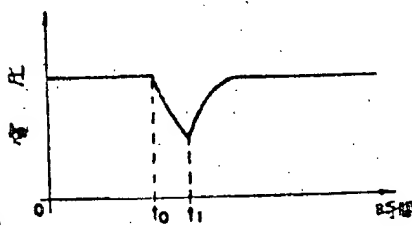
【図2】



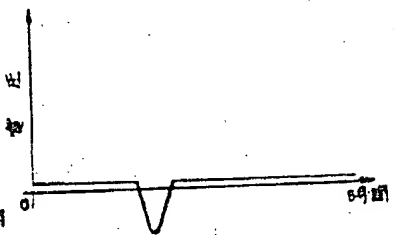
【図3】



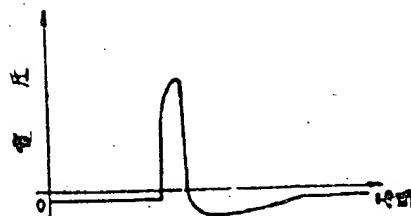
【図4】



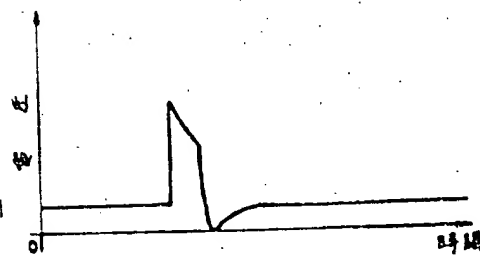
【図5】



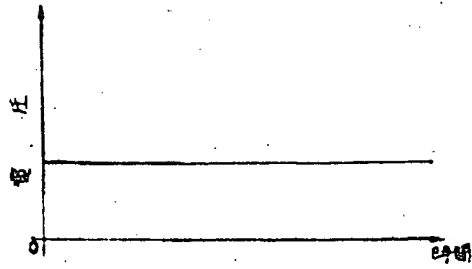
【図6】



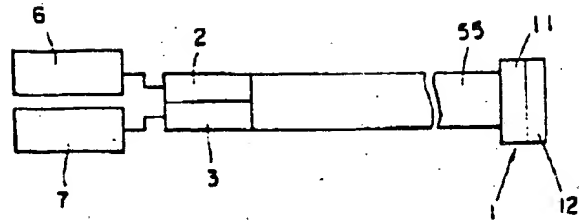
【図7】



【図8】



【図9】



【図11】

